

(ビフェニル 2,2'-ジイル)ビス(フェニルスルファン)カーボン(0) CO₂ 付加体を有機分子
触媒として利用した CO₂ から尿素誘導体への化学変換

日大生産工(院) ○梅岡舞 野口桂子 日大生産工 藤井孝宜

1. 緒言

二酸化炭素 (CO₂) は安価で豊富な再生可能 C1 源である一方で、熱力学的安定性が高く、不活性な分子であることから、CO₂ を付加価値の高い化学物質へと変換するための技術開発が求められている¹⁾。従来、CO₂ の固定化および活性化のためには遷移金属触媒が多く利用されてきたが、近年では SDGs の観点から、より安価で高効率な CO₂ 活性化触媒として、ルイス塩基性化合物の利用が期待されている。

そこで今回我々は、新たな CO₂ 活性化触媒として 0 価 2 配位炭素化学種であるカルボンに注目した。カルボンとは、2 組のローンペア (LP) を有する 0 価の炭素原子が 2 つの配位子 (L) によって安定化された化合物であり (Figure 1)²⁾、中心炭素は σ 性と π 性の 2 組の LP により、中性化合物でありながら強いルイス塩基性を示すことが報告されている。



Figure 1. Carbene.

これまでに、カルボンを用いた CO₂ 付加体は、ビス(ホスファン)カーボン(0) (BPC)³⁾、ビス(カルベン)カーボン(0) (BCC)⁴⁾ およびビス(スルファン)カーボン(0) (BSC)⁵⁾ をルイス塩基として用いた化合物 (Figure 2) が報告されているが、BPC や BCC は水や空気に対して不安定であり、扱いが困難である点や、BSC-CO₂ は低温でしか存在できないことが課題となっている。

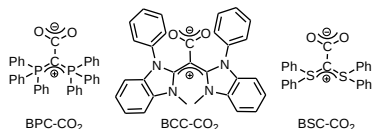


Figure 2. CO₂ adducts of BPC, BCC, and BSC.

この問題を解決するために本研究室では、ビフェニル骨格を有する(ビフェニル 2,2'-ジイル)ビス(フェニルスルファン)カーボン(0)の CO₂ 付加体 (BBSC-CO₂) を合成した。この化合物は空気中で安定であり、有機触媒として取り扱いが容易であることが利点である。

そこで本研究では、BBSC-CO₂ を用いた CO₂ 変換反応を試みた。CO₂ 雰囲気下、触媒量の BBSC-CO₂ を用いて、ベンジルアミンとフェニルシランを 100 °C で反応させたところ、*N,N'*-ジベンジル尿素を高収率で得ることに成功した。さらに、この CO₂ 変換反応における反応最適化および基質適用範囲について検討したので併せて報告する。

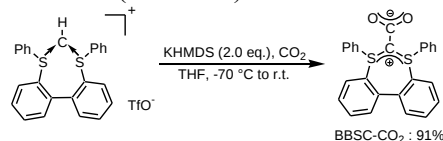
2. 実験方法

別途調製した BBSC-CO₂ を用いて、CO₂ 雰囲気下、ベンジルアミン 110 mg (1 mmol) とフェニルシラン 0.25 mL (2 mmol) を無溶媒、100 °C で反応させた。その後、酢酸エチルに溶解させ、5 分間遠心分離することで不溶固体と溶液を分離し、溶液を採取した後に、溶媒を減圧濃縮した。得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィー (SiO₂, 展開溶液; ヘキサン: 酢酸エチル = 1 : 1, R_f = 0.43) により精製することで白色固体の *N,N'*-ジベンジル尿素を得た。

3. 実験結果および考察

3.1 BBSC-CO₂ の合成

既存の方法⁶⁾に従い 7 段階で合成した BBSC 前駆体を CO₂ 雰囲気下、脱水 THF 中、2 当量の KHMDS と反応させることで、BBSC-CO₂ を収率 91% で得た (Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of BBSC-CO₂.

得られた固体をアセトニトリルにより再結晶することでブロック状の単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定した (Figure 2)。BBSC-CO₂ の C1-C2 結合 (1.50 Å) は、BPC-CO₂ (1.49 Å) よりも長く、C-O 結合は (1.25 Å) は BPC-CO₂ (1.26 Å) よりも短くなっていることが分かった³⁾。また、O-C-O 平面と S-C-S 平面の二面角は、BBSC-CO₂ が 17.56° と BPC-CO₂ の二面角 (9.59°) よりも大きいこ

Application of (biphenyl-2,2'-diyl)bis(phenylsulfone)carbon(0) CO₂ adduct
as organocatalyst for chemical conversion of CO₂ to urea derivatives

Mai UMEOKA, Keiko NOGUCHI, and Takayoshi FUJII

とが分かった。これらの結果は、BBSC-CO₂がBPC-CO₂よりも中心炭素上のπ性LPからCO₂への寄与が少ないためであると考えられる。

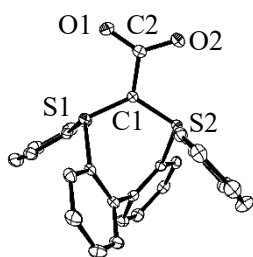


Figure 2. ORTEP drawing of BBSC-CO₂. (Hydrogen atoms are omitted for clarity.)

3.2 BBSC-CO₂の触媒への利用

BBSC-CO₂の有機分子触媒への利用を目的に、CO₂雰囲気下、ベンジルアミンとフェニルシランを 100 °Cで反応させた。その結果を Table 1 に示した。反応条件の最適化により、BBSC-CO₂ を 5 mol%添加し、12 時間反応させることで *N,N*-ジベンジル尿素を 92%と高収率で得られることが分かった (Entry 4)。BBSC-CO₂の触媒量を2–1 mol%と減らした場合でも、良好な収率で *N,N*-ジベンジル尿素が得られた。

Table 1. Optimization of reaction conditions

CO2 + c1ccccc1CN (1 mmol) $\xrightarrow[\text{neat, 100 } ^\circ\text{C}]{\text{PhSiH}_3 \text{ (2 mmol), BBSC-CO}_2}$ c1ccccc1NC(=O)Nc2ccccc2

Entry	Time [h]	BBSC-CO ₂ [mol%]	Yield [%]
1 *	12	10	None
2	3	10	Trace
3	7	10	54
4	12	10	95
5	18	10	94
6	12	5	92
7	18	5	94
8	12	2	89
9	18	2	88
10	12	1	87

* In the absence of CO₂

また、この反応における基質適用範囲を検討し、その結果をTable 2に示した。まず、基質にヘキシルアミンを用いると高収率で対応する尿素誘導体を得られた (Entry 1)。次に、電子吸引性または電子供与性基が結合したアミンにおいても反応が進行し、中程度の収率で対応する尿素誘導体を得られた (Entry 2 and 3)。アニリンなどのsp²混成窒素を有するアミンでは、反応が進行しないことが分かった (Entry 4 and 5)。

Table 2. Scope of amine substrates

Entry	Amine	Time [h]	BBSC-CO ₂ [mol%]	Yield [%]
1	Hexylamine	12	5	97
2	4-Chlorobenzylamine	24	5	49
3	4-Methoxybenzylamine	24	5	67
4	Aniline	12	10	None
5	2,4,6-Trimethylaniline	18	10	None

BCCを触媒として用いたCO₂とアミンの反応では、*N*-メチル化および*N*-ホルミル化合物が得られるのに対し⁷⁾、BBSC-CO₂を触媒とした反応では、尿素誘導体を得られることが明らかとなった。また、CO₂とアミンから尿素誘導体を得る方法は、これまで高压条件下や金属触媒を利用した例が報告されているが、常圧下で有機分子触媒を用いたCO₂の尿素誘導体への変換反応は、我々が知る限りほとんど知られていないため本反応の有用性が期待される。

4. まとめ

BBSC-CO₂を合成し、これを用いたCO₂変換反応を試みた。CO₂雰囲気下、触媒量のBBSC-CO₂を用いて、ベンジルアミン、フェニルシランを100 °Cで反応させることで、*N,N*-ジベンジル尿素の合成に成功した。また、基質適用性について調査を行ったところ、sp³混成窒素原子を有するアミンにおいて同様の反応が進行し、さらに基質の官能基適応性があることが分かった。

参考文献

- 1) T. Sakakura, J. Choi, and H. Yasuda, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2365.
- 2) R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 8038.
- 3) W. Petz, C. Kutschera, M. Heitbaum, G. Frenking, R. Tonner, and B. Neumüller, *Inorg. Chem.*, **2005**, *44*, 1263.
- 4) A-H. Liu, Y-L. Dang, H. Zhou, J-J. Zhang, and X-B. Lu, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, 2686.
- 5) U. Authesserre, V. Swamy, N. Saffon-Merceron, A. Baceiredo, T. Kato, and E. Maerten, *Molecules*, **2023**, *28*, 3295.
- 6) 松村優花 日本大学生産工学研究科応用分子化学専攻修士論文 (2022).
- 7) W-C. Chen, J-S. Shen, T. Jurca, C-J. Peng, Y-H. Lin, Y-P. Wang, W-C. Shin, G. Yap, and T-G. Ong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, 15207.